

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 44 30 710 C 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 03 C 3/093
C 03 C 3/091
C 03 C 3/089
C 03 C 4/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:
Jenaer Glaswerk GmbH, 07745 Jena, DE

⑯ Erfinder:
Watzke, Eckhart, Dipl.-Ing., 07749 Jena, DE;
Kämpfer, Andrea, 07745 Jena, DE; Kloss, Thomas,
Dipl.-Math., 07743 Jena, DE; Kemmler, Gerhard,
07747 Jena, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 42 30 607 C1
DE 37 22 130 C2
DE-PS 27 56 555
DD 3 01 821 A7
GB 7 91 374

⑯ Borsäurearmes Borosilikatglas und seine Verwendung

⑯ Borsäurearmes Borosilikatglas hoher chemischer Beständigkeit mit einer Laugenbeständigkeit nach DIN 52322 der Klasse 1, einer Wärmedehnung $\alpha_{20/300}$ zwischen $4,0-5,3 \times 10^{-6}$ K⁻¹, einem Verhältnis α'/α der Wärmedehnungskoeffizienten oberhalb T_g (α') zu unterhalb T_g (α) von 4 bis 8, einer Glastransformationstemperatur zwischen 500°C und 600°C, hoher Strahlungsdurchlässigkeit und einer UV-Transmission $\tau_{250 \text{ nm}/1 \text{ mm}}$ von 0-70% bzw. $\tau_{300 \text{ nm}/1 \text{ mm}}$ von 0-91% der Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von SiO₂ > 75; B₂O₃ 1 bis < 9; Al₂O₃ 3-6; Li₂O 0-4; Na₂O 0-8; K₂O 0-6; MgO 0-3; CaO 0-3; BaO 0-2; SrO 0-2; ZnO 0-3; ZrO₂ 0-3; SnO₂ 0-3; SnO 0-3; TiO₂ 0-2; CeO₂ 0-2; Fe₂O₃ 0-1; mit SiO₂+B₂O₃ > 83; SiO₂:B₂O₃ > 8; SiO₂+Al₂O₃+ZrO₂ > 83; Li₂O+Na₂O+K₂O 5-10; MgO+CaO+BaO+SrO+ZnO < 3.

DE 44 30 710 C 1

DE 44 30 710 C 1

Beschreibung

Die Borosilikatgläser umfassen viele Gruppen von Gläsern mit bekanntermaßen geschätzten Eigenschaften wie z. B. hohe thermische und chemische Beständigkeit und hohe mechanische Festigkeit.

5 Sie lassen sich problemlos maschinell nach konventionellen Technologien aus dem Schmelzfluß verarbeiten. Entsprechend dem besonderen Verwendungszweck der Gläser sind einzelne der genannten oder zusätzliche Eigenschaften wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit, die Verschmelzeigenschaften, die Transmission, die Absorption — einschließlich der Röntgenabsorption — oder die thermische Vorspannbarkeit bzw. die chemische Härbarkeit durch spezielle Glaszusammensetzungen weiterentwickelt worden.

10 Aus dem Stand der Technik ist jedoch ersichtlich, daß weiterhin ein Bedarf an Gläsern mit verbesserten Eigenschaften besteht, an Gläsern, die möglichst viele der angestrebten physikalisch-chemischen Eigenschaften gleichzeitig besitzen.

In Tabelle 1 sind bekannte Borosilikatgläser hoher thermischer und chemischer Beständigkeit mit geringer Wärmedehnung mit ihren Zusammensetzungen und ausgewählten Eigenschaften zusammengestellt.

15 Es wird deutlich, daß sowohl die Gläser im Bereich der Wärmedehnung $\alpha_{20/300}$ ca. 4 bis $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ als auch das Vergleichsglas "Borosilicatglas 3.3" (Duran®) mit der Laugenbeständigkeitsklasse 2 keine optimale Beständigkeit gegenüber Lauge besitzen.

Gemäß DIN 52 322 wird die Einteilung in Laugenbeständigkeitsklassen folgendermaßen vorgenommen:

20	Klasse	Gewichtsverlust mg/dm ²	Merkmale
25	1	bis 75	geringer Angriff
	2	über 75 bis 175	mäßiger Angriff
30	3	über 175	starker Angriff

Gläser der LBK 1 dürfen demnach einen Abtrag von maximal 75 mg/dm² besitzen.

Es sind viele Borosilikatgläser im System $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{MO}$ (M_2O = Alkalioxide, MO = Erdalkalioxide und ZnO) bekannt, die eine Laugenbeständigkeit mit einem Abtrag von ca. 100 mg/dm² besitzen, z. B. in Tab. 2, Beispiel 1.

Diese für höchste Anforderungen unzureichende Beständigkeit gegen Laugenangriff kann bekanntermaßen durch stabilisierende Zusätze — vor allem durch Zusatz von ZrO_2 — verbessert werden. Die positive Wirkung von ZrO_2 -Zusätzen ist in der Fach- und Patentliteratur vielfach beschrieben — z. B. von Thiene, GLAS, 1939, Bd. 2, S. 634, 635; Scholze, Glas, Springer Verlag, 1988, S. 321 oder auch in Patentschriften wie z. B. dem GB-PS 791,374, DE-PS 27 56 555, DE-PS 37 22 130 und der DD 3 01 821 A7.

In Tab. 2 sind Schmelzbeispiele aus der DD 3 01 821 A7 aufgeführt, die belegen, daß mit Zusätzen von ca. 1—2 Gew.-% ZrO_2 der Laugenangriff reduziert werden kann, z. T. sogar soweit, daß u.U. die LBK 1 erreicht wird, siehe Tab. 2, Beispiel 4 und 5.

Das Glas gemäß Beispiel 5 der Tabelle 2 wurde dreimal geschmolzen und vermessen. Die erreichte Laugenbeständigkeit mit den Abträgen 70, 74 und 79 mg/dm² ist demnach insgesamt nicht in die LBK 1 einzuordnen. Eine Erhöhung der ZrO_2 -Zusätze zur weiteren Verbesserung und damit Stabilisierung der Laugenbeständigkeit ist nicht sinnvoll, da Schmelz- und Kostenprobleme auftreten bzw. die Kristallisationsbeständigkeit des Glases verloren geht.

Am Beispiel der Schmelzen gemäß Tab. 2, Beispiel 5 wird deutlich, daß es für eine stabile Einstellung der LBK 1 vorteilhaft ist, den Abtrag unter ca. 70 mg/dm² zu senken, um eine "Beständigkeitsreserve" zu schaffen. Solch eine Reserve ist sogar auch dann sinnvoll, wenn eine Glaszusammensetzung bei Reproduktionsschmelzen Abtragswerte ergibt, die weniger streuen, z. B. im Bereich 70—73 mg/dm² liegen.

Da in der Praxis jedoch häufig kleine Änderungen der eigentlich festgelegten Zusammensetzungen vorgenommen werden müssen, um das Glas z. B. an das entsprechende Schmelzverfahren anzupassen, ist eine synthesebedingte Veränderung der Abtragswerte oftmals nicht zu umgehen. Die bekannten Borosilikatgläser im System $\text{SiO}_2 > 70$ Gew.-%; $\text{B}_2\text{O}_3 < 15$; $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10$; $\text{M}_2\text{O} < 10$; $\text{MO} < 10$ und $\text{ZrO}_2 < 5$ besitzen entweder den Nachteil — daß sie nicht das für eine hohe Laugenbeständigkeit erforderliche Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 > 8$ (in Gew.-%) realisieren oder — daß sie zusätzlich notwendige Bedingungen hinsichtlich der Anteile von SiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 — siehe Tabelle 1, 2 und 3 — bzw. von MgO , CaO , BaO und ZnO nicht erfüllen.

60 Als typisches Beispiel einer im Sinne der Erfindung nicht optimalen Glaszusammensetzung sei das weltweit verwendete Glas vom JENA® Geräteglastyp der gerundeten Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 75; B_2O_3 10; Al_2O_3 5; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 5; $\text{CaO} + \text{BaO}$ 5 aufgeführt, das zwar in modifizierter Form — siehe Tabelle 1, Beispiel 2 als JENA® G 20 — ein Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 8,4$ realisiert, aber kein ZrO_2 enthält und in der Summe $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 (+ \text{ZrO}_2)$ nur 80,5 Gew.-% erreicht.

65 Ein weiteres Beispiel nicht optimaler Laugenbeständigkeit ist durch das kommerzielle Glas SUPRAX®/8486 gegeben.

SUPRAX®/8486 stellt ein modifiziertes SUPRAX® dar, das auf Grund eines ZrO_2 -Zusatzes eine verbesserte Laugenbeständigkeit innerhalb der LBK 2 besitzt, die LBK 1 jedoch ebenfalls nicht realisiert.

Da das Glas jedoch nicht die erfundungsgemäß gefundenen Bedingungen bezüglich des Basisglases erfüllt, kann mit dem Einführen von ZrO_2 eine entscheidende Verbesserung der Laugenbeständigkeit nicht erreicht werden.

Weitere Beispiele mit zu großen Anteilen von MO (MgO, CaO, BaO, SrO, ZnO) sind in Tabelle 3 zusammenge stellt. Wenn Gläser relativ hohe Anteile von MgO, CaO, BaO, SrO und ZnO besitzen — Summe MO > 3 Gew.-% —, ist es nicht möglich, die erfundungsgemäß gefundenen Bedingungen hinsichtlich der Anteile und Verhältnisse der Komponenten zur Realisierung einer hohen Laugenbeständigkeit einzustellen. Die MO-reichen Gläser besitzen außerdem den Nachteil, daß sie auf Grund der Eigenabsorption dieser Oxide nur relativ geringe UV-Transmissionen ermöglichen.

Ein großer Nachteil der diskutierten Gläser besteht darin, daß sie keine Lithiumionen enthalten und damit nicht zur chemischen Härtung unterhalb der Transformationstemperatur geeignet sind bzw. daß oft nicht erkannt bzw. beachtet worden ist, daß thermisch vorspannbare Gläser bestimmte Anforderungen hinsichtlich des Verhältnisses der Wärmedehnungskoeffizienten oberhalb T_g zu unterhalb T_g erfüllen müssen.

Die thermische Vorspannbarkeit von Borosilikatgläsern hoher Temperaturwechselfestigkeit bzw. hoher Wär mespannungsfaktoren und Wärmedehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300} = 3,39 - 5,32 \times 10^{-6} K^{-1}$ wurde in der Patent schrift DE-PS 27 56 555 diskutiert und gefunden, daß bei dieser Gruppe von Gläsern das Verhältnis α'/α der Wärmedehnungskoeffizienten oberhalb T_g (α') zu unterhalb T_g (α) zwischen 4,1 und 9,4 betragen soll, um eine verbesserte Vorspannbarkeit und damit mechanisch festere Gläser zu erreichen. Nachteiligerweise enthalten diese Gläser jedoch, wie in Tabelle 4 zu sehen, einen zu großen MO-Anteil, einen zu geringen Al_2O_3 -Anteil usw., so daß die Synthesebedingungen zum Erreichen einer hohen Laugenbeständigkeit nicht gegeben sind, siehe 20 Tabelle 4.

In der DE-PS 27 56 555 wird auf die Bedeutung des Wärmespannungsfaktor R hingewiesen, der dort wie folgt definiert wird:

$$R = \rho_B (1 - \mu) / \alpha E$$

25

R — Wärmespannungsfaktor

ρ_B — Biegezugfestigkeit (Grundfestigkeit + Druckvorspannung)

μ — Querkontraktionszahl

α — mittlerer linearer Wärmedehnungskoeffizient

E — Elastizitätsmodul

30

Nach Salmang-Scholze: "Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik", Springer-Verlag 1968, S. 334 ff., ist R der erste Wärmespannungsfaktor, der für große Wärmeübergangszahlen gilt und die maximale Temperaturdifferenz (ΔT_{max}) angibt, die ein Körper gerade noch ohne Zerstörung verträgt.

Für thermisch hochbelastete, partiell erhitze Gläser ist gemäß der o.g. Beziehung ein großer Wärmespannungsfaktor anzustreben, der über große Werte von ρ_B (z. B. durch Aufbringen einer großen Druckvorspannung) oder kleine Wärmedehnungskoeffizienten zu beeinflussen ist.

Auch die Bedeutung einer hohen Laugenbeständigkeit bei gleichzeitig hoher hydrolytischer und Säurebeständigkeit für Borosilikatglas 3.3 wird in der Literatur oft hervorgehoben — z. B. in SCHOTTinformationen 56/91, Heft 3, S. 18 — 20.

40

Eine hohe Laugenbeständigkeit kann u. U. auch wünschenswert sein, obwohl der direkte Anwendungszweck des Glases dieses nicht unbedingt erfordert.

Bei der Lagerung von herkömmlichen Floatglasscheiben mit LBK 2 bildet sich z. B. Schwitzwasser, das zum alkalischen Angriff und damit zur Auflösung des Netzwerkes führt, so daß eine erhöhte Laugenbeständigkeit wünschenswert wäre (Feldmann, M.; u. a. Vortrag "Untersuchung korrodiertener Floatglasoberflächen" 66. DGG-Tagung, Fulda, Mai 1992). Aus dieser Beobachtung kann man ableiten, daß gefloatetes Borosilikatglas eine sehr hohe Laugenbeständigkeit besitzen sollte.

45

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung neuer Zusammensetzungen von borsäurearmen Borosilikatgläsern hoher chemischer Beständigkeit, insbesondere mit einer Laugenbeständigkeit nach DIN 52 322 der Klasse 1, einer niedrigen Wärmedehnung $\alpha_{20/300}$ zwischen 4,0 und $5,3 \times 10^{-6} K^{-1}$, einem Verhältnis α'/α der Wärmedehnungskoeffizienten oberhalb T_g (α') zu unterhalb T_g (α) von 4 bis 8, einer Gla transformationstemperatur zwischen 500 und 600°C, hoher Strahlungsdurchlässigkeit und einer UV-Transmission $\tau_{250 nm/1 mm}$ von 0 — 70% bzw. $\tau_{300 nm/1 mm}$ von 0 — 91%.

50

Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung ein Borosilikatglas vorzustellen, das zur Erhöhung der mechanischen und thermischen Festigkeit chemisch oberhalb und unterhalb des Transformationsbereiches zu härtten, bzw. thermisch vorspannbar ist und mit hoher Transmission im UV, VIS und nahen IR in konventionellen und modernen Schmelz- und Verarbeitungsverfahren — wie z. B. dem Floatverfahren — hergestellt werden kann.

55

Erfundungsgemäß wird die Aufgabe durch das in Patentanspruch 1 beschriebene Glas gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man im an sich bekannten Borosilikatsystem $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - M_2O - MO$ Glaszusammensetzungen schmelzen kann, die die obengenannte komplexe Aufgabenstellung erfüllen, wenn man bestimmte spezielle Bedingungen hinsichtlich der Anteile und Verhältnisse der Komponenten kennt und einhält. Im Bereich der Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) $SiO_2 > 75$; B_2O_3 1 bis < 9; Al_2O_3 3 — 6; Li_2O 0 — 4; Na_2O 0 — 8; K_2O 0 — 6; MgO 0 — 3; CaO 0 — 3; BaO 0 — 2; SrO 0 — 2; ZnO 0 — 3; ZrO_2 0 — 3; SnO_2 0 — 3; SnO 0 — 3; TiO_2 0 — 2; CeO_2 0 — 2; Fe_2O_3 0 — 1; sind Gläser mit hoher Laugenbeständigkeit herzustellen, wenn sie möglichst viel Glasbildner — Summe $SiO_2 + B_2O_3 > 83$ Gew.-% —, im Verhältnis zu B_2O_3 aber viel SiO_2 — $SiO_2:B_2O_3 > 8$ — und gleichzeitig einen hohen Anteil von SiO_2, Al_2O_3 und ZrO_2 — Summe > 83 Gew.-% — bei einem Alkalioxidgehalt von $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 5 — 10 Gew.-% und in der Summe nicht mehr als 3 Gew.-% $MgO + CaO + BaO + SrO + ZnO$ enthalten.

65

Das ZrO_2 muß nicht zwangsläufig ins Glas eingeführt werden. Wenn auf die Verwendung von ZrO_2 verzichtet wird, beträgt der Abtrag nach DIN 52 322 ca. 65–70 mg/dm², d. h. LBK 1 wird erreicht. Wird dagegen mit Gehalten von ca. 1–2 Gew.-% ZrO_2 gearbeitet, verringert sich der Abtrag auf Werte von bis zu ca. 40 mg/dm², so daß sehr gute Laugenbeständigkeiten bzw. sehr große Laugenbeständigkeitsreserven realisiert werden.

Bei Erhöhung des ZrO_2 -Anteils über 2 Gew.-% hinaus treten z. T. Schmelzrelikte auf, die bei über 3 Gew.-% ZrO_2 -Zusatz nicht mehr aufzulösen sind und die für dieses System höchsten UV-Durchlässigkeiten von $\tau_{250\text{ nm}}/1\text{ mm}$ bis zu ca. 70% bzw. $\tau_{300\text{ nm}}/1\text{ mm}$ bis zu ca. 91% können nicht erreicht werden, da ZrO_2 eine nicht vernachlässigbare UV-Absorption besitzt.

Es wurde weiter gefunden, daß die erhöhte Laugenbeständigkeit mit den Strukturparametern der Boratgruppen korreliert. Ramanspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß in einem herkömmlichen Glas vom Gerätelastotyp G20 (Tab. 2, Beispiel 5) bei 814 cm^{-1} dreifach koordinierte Borionen und bei 780 cm^{-1} vierfach koordinierte Borionen vorliegen und die BO_3 -Gruppen bei einem Verhältnis $SiO_2:B_2O_3 = 6,8$ etwas überwiegen.

Bei Erhöhung des $SiO_2:B_2O_3$ -Verhältnisses auf z. B. 15,1 bzw. 15,2 (Tab. 5, Beispiel 5 und 6) wird die Boratstruktur dahingehend geändert, daß der Anteil der BO_4 -Gruppen stark zunimmt und den BO_3 -Gruppenanteil um gut das Doppelte übertrifft. Bei diesen Beispielen ist es unwesentlich, ob die Alkalioxide vorrangig als z. B. Na_2O oder K_2O eingeführt werden. Die Struktur und damit die Laugenbeständigkeit wird bei konstanten Anteilen von Al_2O_3 , ZrO_2 , MO und MO_2 offensichtlich vom Verhältnis SiO_2 zu B_2O_3 bestimmt.

Die Alkalioxide Li_2O , Na_2O und K_2O sollen in der Summe 5–10 Gew.-% betragen um die Wärmedehnung $\alpha_{20/300}$ im Bereich 4,0 bis $5,3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ einzustellen. Außer über die Menge an Alkalioxiden kann die Wärmedehnung über die Art der Alkalioxide beeinflußt werden. Mit K_2O erreicht man die größten α -Werte.

Die Alkalioxide beeinflussen außerdem die Schmelzbarkeit und Viskosität des Glases. Um diese Eigenschaften zu verbessern, ist ein Gehalt von mindestens 0,05 Gew.-% Li_2O erforderlich. Mehr als 4 Gew.-% Li_2O verringern die Kristallisationsbeständigkeit des Glases in unvertretbarem Maße. Es wurde festgestellt, daß – wie vielfach in der Literatur beschrieben (z. B.: Glas Industry 69, (1988) March 10, S. 18–25 oder Glastech. Ber. G3, (1990) S. 410–419) – die durch den Li_2O/Li_2CO_3 – Zusatz verursachten erhöhten Gemengekosten durch die Verwendung von kostengünstigen Lithiummineralien wie z. B. speziellen Spodumenen erheblich gesenkt werden können und daß bereits das Einführen von geringen Mengen von Lithiumverbindungen (ab ca. 0,05 Gew.-%) in das Glas die Schmelz- und/oder Viskositätseigenschaften sehr günstig beeinflußt.

Da die kleinen Lithiumionen eine gute Voraussetzung für eine chemische Härtung des Glases durch Ionenaustausch unterhalb der Transformationstemperatur bilden und Mengen von ab ca. 0,5 Gew.-% Li_2O im Austausch gegen K_2O eine merkliche Erhöhung des elektrischen Volumenwiderstandes und damit der elektrischen Isolationsfähigkeit des Glases unterhalb T_g bewirken (AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN, 72, (1993), 4, S. 85–88), wurde Li_2O zusätzlich als vorteilhafte Komponente in das Glas eingeführt.

Es wurde beim Schmelzen ermittelt, daß das Glas bei Li_2O -Anteilen von ca. 1 Gew.-% relativ große Mengen an Na_2O und K_2O enthalten kann. Zur Realisierung der vorgegebenen Wärmedehnung, der hohen chemischen Beständigkeit und einer ausreichenden Kristallisationsstabilität dürfen die Gehalte von Li_2O 4 Gew.-%, von Na_2O 8 Gew.-% und von K_2O 6 Gew.-% nicht überschreiten, bzw. muß ihre Summe M_2O 5–10 Gew.-% betragen.

Eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zur Anwendung von vollelektrischen Schmelzverfahren ist gegeben, wenn die Bedingung $Li_2O + Na_2O + K_2O = 5–10$ Gew.-% erfüllt ist, aber vorzugsweise auf einen K_2O -Zusatz verzichtet wird. Die elektrische Isolationsfähigkeit der erfindungsgemäßen Gläser – charakterisiert durch den T_K-100 Wert (Temperatur bei der die spezifische elektrische Leitfähigkeit $K = 100 \times 10^{-10}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ beträgt) – liegt wie bei den bekannten Borosilikatgläsern vom Gerätelastotyp über 200°C, so daß auch Glasanwendungen z. B. in der Lampenindustrie möglich sind – besonders wenn gleichzeitig ein hoher T_g -Wert von nahe 600°C realisiert wird.

Zur Herstellung von Gläsern ohne Restradioaktivität muß ebenfalls auf die Verwendung von K_2O , aber auch auf den Einsatz von ZrO_2 verzichtet werden.

Gammastrahlenresistentes Glas kann man in dem erfindungsgemäßen Glassystem herstellen, indem in bekannter Weise kleine Mengen von bis zu 2 Gew.-% CeO_2 in das Glas eingeführt werden.

Ein eventuell zu erwartender erhöhter Angriff von Li_2O auf das üblicherweise zum Schmelzen von Borosilikatgläsern verwendete ZrO_2 -haltige Feuerfestmaterial – z. B. schmelzflüssig gegossene Steine mit ca. 30, ca. 40 oder ca. 90 Gew.-% ZrO_2 -Anteil – wurde, wenn Li_2O zusammen mit ZrO_2 in das Glas eingeführt wird, bei Verwendung von Steinen mit ca. 30 Gew.-% ZrO_2 nicht beobachtet.

Die treibende Korrosionskraft " $C_s - C_o$ " wird durch ZrO_2 -Zusätze zum Glas verringert, wobei

C_s = Sättigungskonzentration von ZrO_2 im Glas

C_o = Konzentration der Schmelze an ZrO_2 gemäß Glassynthese;

d. h., daß die Korrosion bei durch den Glastyp gegebener C_s durch die Erhöhung von C_o verringert und damit die durch Li_2O eventuell verursachte Korrosion kompensiert wird.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß zur Erhöhung der Transformationstemperatur nur beschränkte Mengen MO (MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO) in das Glas eingeführt werden können, da sonst die in Borosilikatgläsern stets zu beobachtende Phasentrennung in unzulässigem Maße verstärkt wird, was wiederum negative Auswirkungen auf die chemische Beständigkeit, vorrangig die hydrolytische Beständigkeit, haben kann.

Für spezielle Glasanwendungen wie z. B. für thermisch stark belastete Hochleistungslampen, die hohe Transformationstemperaturen von bis zu ca. 600°C erfordern, kann der MO -Gehalt jedoch bis zu 3 Gew.-% betragen.

Sonst kann im allgemeinen auf die Verwendung von MO verzichtet werden – außer, wenn z. B. kleine Mengen von BaO oder CaO als Schmelzbeschleuniger als z. B. Fluoride eingebracht, positive Effekte verursa-

chen.

Wenn das erfindungsgemäße Glas eine geringe Röntgenabsorption besitzen soll, muß auf die Verwendung relativ schwerer Glaskomponenten wie ZrO_2 , SrO , BaO , ZnO oder bei den Alkalioxiden auf die Verwendung von K_2O ebenfalls verzichtet werden.

Die Verwendung von SrO als Glaskomponente ist durch die hohen Kosten jedoch auf Ausnahmen beschränkt.

Wenn das neue Glas als Ampullenglas für die pharmazeutische Industrie hergestellt werden soll, darf es ebenfalls kein oder nur sehr wenig BaO enthalten, um mögliche $BaSO_4$ -Ausfällungen in den Injektionslösungen zu unterbinden.

Dem Glas können bis zu 3 Gew.-% Zinnoxid zur weiteren Erhöhung der chemischen Beständigkeit zugesetzt werden, ohne daß nachteilige Schmelzrelikte auftreten.

Bei Verwendung von zweiwertigen Zinnverbindungen kann die Schmelze zusätzlich reduzierend eingestellt werden, um z. B. eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zur Erhöhung der UV-Transmission oder verbesserte Solarisationsstabilität zu erreichen.

Für Anwendungsfälle, die speziell UV-undurchlässiges Glas erfordern, können dem Glas bekannte starke UV-Absorber wie z. B. TiO_2 und/oder Fe_2O_3 zugesetzt werden. Die Menge richtet sich nach der Lage der angestrebten UV-Kante, so daß ca. bis zu 2 Gew.-% TiO_2 und/oder bis zu 1 Gew.-% Fe_2O_3 ausreichend sind.

Als Fluß- bzw. Läutermittel können dem Gemenge bekannte Verbindungen wie z. B. Fluoride und/oder Chloride bis zu Anteilen von 4 Gew.-% zugesetzt werden. Die Verwendung von Fluoriden ist zusätzlich dann vorteilhaft, wenn die Viskosität des Glases verringert werden soll.

Es ist ersichtlich, daß innerhalb der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungsbereiche, je nach Verwendungszweck des Glases, viele Synthesesvariationen zur Optimierung spezieller Eigenschaften möglich sind.

Im folgenden wird die Erfindung an ausgewählten Beispielen näher erläutert.

In Tab. 5 sind Laborschmelzen aufgeführt, die durch ihre Glassynthesen, Komponentenanteile und -verhältnisse und durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert sind.

In allen Fällen beträgt der Anteil der Glasbildner — Summe $SiO_2 + B_2O_3$ — mehr als 83 Gew.-%, ist der Anteil von SiO_2 zu B_2O_3 größer als 8 und beträgt die Summe von $SiO_2 + Al_2O_3 + ZrO_2$ mehr als 83 Gew.-%, so daß die angestrebte sehr gute Laugenbeständigkeit — LBK 1 — trotz sonst sehr unterschiedlicher Gehalte an Li_2O , Na_2O und K_2O erreicht wird.

Der Laugenangriff kann — wie der Abtrag von 68 bis 41 mg/dm² belegt — über die Glaszusammensetzung in einem großen Bereich variiert werden.

Die Gläser mit einem Abtrag von ca. 40 mg/dm² sind mit der Laugenbeständigkeit von Quarzglas vergleichbar, da bei Quarzglas — gemessen unter den gleichen Bedingungen nach DIN 52 322 — ein Abtrag von 35 mg/dm² bestimmt worden ist.

Oxidische Mehrkomponentengläser mit geringen ZrO_2 -Gehalten von 1 — 2 Gew.-%, die sich problemlos und in guter Qualität erschmelzen lassen und quarzglasähnliche Laugenbeständigkeit besitzen, sind bisher nicht bekannt.

Alle aufgeführten Gläser realisieren außerdem die hydrolytische Klasse HBK 1 (nach DIN 12 111) und die Säurebeständigkeitsklasse SBK 1 (nach DIN 12 116).

Die Tab. 5 zeigt weiterhin, daß über die Menge und Art der Alkalioxide die Wärmedehnung im Bereich von 4,1 bis $5,3 \times 10^{-6} K^{-1}$ eingestellt werden konnte und damit Temperaturwechselfestigkeiten bzw. Temperaturunterschiedsfestigkeiten von bis zu ca. 145 K erreicht werden.

Dabei erhöht sich bei großen Gehalten von Li_2O die bei Borosilikatgläsern nicht ganz zu vermeidende Entmischungstendenz, so daß Gläser die nach dem Schmelzprozeß extrem starken Temperaturbeanspruchungen ausgesetzt sind, nur relativ geringe Anteile von kleiner ca. 1 Gew.-% Li_2O enthalten sollten.

Die Beispiele der Tab. 5 belegen außerdem mit dem Verhältnis $\alpha'/\alpha = 5,2$ bis 7,2, daß die Gläser gute Voraussetzungen zum thermischen Vorverspannen besitzen und daß T_g -Werte von ca. 500°C bis zu ca. 600°C eingestellt werden können, so daß Anwendungen als Lampenglas unter erhöhter thermischer Belastung oder das Ausheizen von z. B. Röntgenröhrengläsern bei erhöhten Temperaturen möglich werden.

Die für die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB für nicht vorverspanntes Glas, E und μ -Werte wurden angenommen) errechneten Werte zwischen 107 und 145 K zeigen, daß die für einfache Anwendung (z. B. gering belastete Hauswirtschaftsgläser) erforderlichen R-Werte von ca. 110 K und die für anspruchsvollere Anwendungen (z. B. Laborgläser, Verschmelzgläser) notwendigen TWB-Werte von ca. 140 K realisiert werden.

Im Folgenden soll das erfindungsgemäße Ausführungsbeispiel Nr. 4 der Tab. 5 dem kommerziellen Universalglas Duran®, das den international festgelegten Typ des Borosilikatglases 3.3 (DIN — ISO 3585) repräsentiert, gegenübergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Beispiel Nr. 4 realisiert bei gleicher hydrolytischer und Säurebeständigkeit wie Duran® mit 55 mg/dm² Laugenabtrag eine mehr als doppelt so große Laugenbeständigkeit wie Duran® (Abtrag ca. 130 mg/dm²).

Da das neue Glas eine so wesentlich erhöhte Laugenbeständigkeit besitzt, ist es besser als Duran® für neue Anwendungen, für Veredelungsprozesse der Weiterverarbeitung, z. B. Beschichtungen, oder die alkalischen Angriff verursachende Lagerung gefloateter Glasscheiben geeignet.

Eine Gegenüberstellung der Viskositäten im unteren Temperaturbereich, die man z. B. durch die Transformationstemperatur T_g und die Zähigkeitstemperatur Z_1 (entspricht $\approx \log \eta = 8,4$) charakterisieren kann und der Viskositäten in oberen Temperaturbereich — charakterisiert durch die Verarbeitungstemperatur V_A (entspricht T bei $\log \eta = 4$) — ergibt folgendes Bild

Duran® Beispiel 4

5	T _g (°C)	530	568
	Z ₁ (°C)	785	791
	V _A (°C)	1270	1260

10 und erlaubt die Aussage, daß das erfindungsgemäße Beispiel im unteren Temperaturbereich thermisch stabiler ist und gleichzeitig im oberen Temperaturbereich geringere Viskositäten besitzt, so daß es einfacher zu verarbeiten und zu erschmelzen ist.

15 Es ist einleuchtend, daß eine Erhöhung der zulässigen Gebrauchstemperatur und eine sprunghafte Erhöhung der Resistenz gegen den Angriff alkalischer Medien neue Anwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Glases — z. B. als Abgasleitungen, die heißen aggressiven Kondensaten ausgesetzt sind, zulassen. Die bekannte Beständigkeit von Duran® gegenüber chemischem Angriff auch bei längeren Einwirkungszeiten und erhöhten Temperaturen wird weiter verbessert, so daß das erfindungsgemäße Glas in seiner chemischen Widerstandsfähigkeit die meisten Metalle und andere Werkstoffe übertrifft. Da das neue Glas — z. B. Beispiel 4 der Tabelle 5 — gegenüber Duran® ein verbessertes Schmelzverhalten besitzt und die Viskositäten im Hochtemperaturbereich erniedrigt bzw. im Tieftemperaturbereich erhöht werden konnten, kann eine verbesserte Herstellbarkeit nach dem Floatverfahren erwartet werden.

20 Duran® ist jedoch dem "Borsäurearmen Borosilikatglas" nach der Erfindung auf Grund seiner minimalen Wärmedehnung von $\alpha_{20/300} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hinsichtlich der TWB mit ca. 190 K weiterhin überlegen.

25 Wenn die Glaszusammensetzungen der erfindungsgemäßen Gläser jedoch so gewählt werden, daß relativ kleine Wärmedehnungen von $\alpha_{20/300}$ ca. 4,0 bis $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ realisiert werden, können jedoch auch TWB-Werte von ca. 135 K — 150 K erreicht werden, die für die meisten Anwendungsfälle ausreichend hoch sind.

30 Die im Vergleich zu Duran® erhöhten Wärmedehnungswerte zusammen mit dem wesentlich veränderten Verhältnis α'/α (Steigerung von 3,8 auf z. B. 6,8 von Beispiel 4) verleiht den neuen Gläsern jedoch die besondere Eigenschaft einer wesentlich verbesserten spezifischen Vorspannbarkeit bzw. Härtbarkeit.

35 Die auf diese Weise zu erzielende erhöhte Oberflächendruckspannung bildet wiederum die Voraussetzung der Verwendung des Glases als Brandschutzglas mit hoher mechanischer Festigkeit. Das erfindungsgemäße Glas ist somit besser als Duran® zur Herstellung als Floatglas mit anschließender Härtung und Verwendung als Brandschutzsicherheitsglas geeignet.

40 Eine Abschätzung der Wärmespannungsfaktoren für vorverspanntes Glas ergibt, daß die neuen Gläser gegenüber Duran® ähnlich gute Eigenschaften besitzen. Bei gleichen Werten der Grundfestigkeiten der Gläser, der Querkontraktionszahlen und der Elastizitätsmodule wird der Wärmespannungsfaktor nur von der durch die Vorspannung (Härtung) eingebrachten Druckvorspannung und der Wärmedehnung beeinflußt. Da R bei der Erhöhung der Druckvorspannung bzw. der Biegezugfestigkeit mit größer werdender Wärmedehnung steigt und erhöhte Wärmedehnung gleichzeitig den R-Wert verringert, liegen die Wärmespannungsfaktoren der erfindungsgemäßen Gläser in der gleichen Größenordnung wie Duran®, so daß gleich gutes Verhalten bei partieller Glaserhitzung zu erwarten ist.

45 Als weitere besondere Eigenschaften der neuen Gläser nach der Erfindung soll die gute Strahlungsdurchlässigkeit im gesamten Bereich der Sonnenstrahlung aufgeführt werden. Die "borsäurearmen Borosilikatgläser" realisieren, wenn sie ohne oder mit nur geringen Anteilen von MO bzw. ZrO₂ erschmolzen werden, im Wellenlängenbereich von ca. 250 bis ca. 2700 nm eine hohe Strahlungstransmission, so daß sie vorteilhafterweise z. B. in Solaranlagen und Solarreaktoren eingesetzt werden können.

50 Wenn das Glas mit eisenarmen Rohstoffen erschmolzen wird, können die in Abb. 1 wiedergegebenen Lichtdurchlässigkeiten erreicht werden. Die Kurve 1 wurde am Beispiel 1 (Summe MO = 0,5 Gew.-%, ohne ZrO₂-Zusatz), die Kurve 2 am Beispiel 7 (Summe MO = 0,5 Gew.-%, ZrO₂-Gehalt = 1,6 Gew.-%) für 1 mm Schichtdicke aufgenommen.

55 Die neuen Gläser eignen sich weiterhin sehr gut für fotochemische Anwendungen, die im Bereich von 280 bis 400 nm — z. B. Chlorierungen und Sulfochlorierungen — stattfinden, da im Gegensatz zu Duran® bis zu ca. 300 nm noch die maximal mögliche UV-Transparenz von ca. 91% erreicht wird.

60 Da die erfindungsgemäßen Gläser eine ausgezeichnete Resistenz gegenüber dem Angriff alkalischer Medien besitzen, kann man sie auch in Pulverform als Zusatz für Fritten oder keramische Glasuren zur Verbesserung ihrer sonst unzureichenden Alkalienbeständigkeit verwenden. Da das erfindungsgemäße Glas ohne Absorptionsverluste im UV, VIS und nahen IR herzustellen ist, können auch farblose bzw. weiße Systeme damit versetzt werden. Sinngemäß Gleichtes gilt für farbige Systeme, wenn das erfindungsgemäße Glas vorher entsprechend eingefärbt worden ist.

65 Die neuen Gläser besitzen gute Kristallisationsbeständigkeiten. Sie genügen den für alkalihaltige Borosilikatgläser bekannten, empirisch ermittelten Bedingungen der Kristallisationsbeständigkeit.

Für das erfindungsgemäße K₂O-freie Beispiel 4 wurden folgende Kristallisationseigenschaften nach dreistufiger Temperung im horizontalen Gradientenofen bestimmt: Kristallisation im Bereich ca. 700—1130°C, max. Kristallwachstumsgeschwindigkeiten ca. 50 µm/Std. bei ca. 960°C (T bei KG_{max}). Das heißt, daß die Verarbeitungstemperatur (V_A = 1260°C) ca. 130°C über der Liquidustemperatur (T_L) liegt. Unter gleichen Meßbedingungen wurden für das erfindungsgemäße K₂O-haltige Beispiel 5 folgende Werte ermittelt: Kristallisationsbereich ca. 700—1115°C, KG_{max} ca. 50 µm/Std., T (KG_{max}) ca. 1000°C. Auch für dieses Glas wird die in der Praxis

angewendete "Stabilitätsbedingung": $V_A - T_L > 100^\circ\text{C}$, mit ca. 180°C gut erfüllt.

Die neuen Gläser besitzen auch hinsichtlich der Entmischungsneigung gute Eigenschaften. Ein praktisches Maß der Beurteilung des Entmischungsverhaltens stellt die Veränderung der hydrolytischen Beständigkeit durch Temperung dar.

Das erfindungsgemäße Glas Beispiel 4 der Tabelle 5 wurde nach dem Guß und der Kühlung erneut auf 670°C aufgeheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur ($T_g + 100^\circ\text{C}$) gehalten. Die Messung der hydrolytischen Beständigkeit nach DIN 1211 ergab folgende Ergebnisse:

Beispiel 4 vor dem Tempern: HBK = 1 mit $6,2 \mu\text{g Na}_2\text{O/g Glasgrieß}$

Beispiel 4 nach dem Tempern: HBK = 1 mit $9,3 \mu\text{g Na}_2\text{O/g Glasgrieß}$.

Da die erste hydrolytische Klasse bis zu einem Abtrag von $31 \mu\text{g Na}_2\text{O/g Glasgrieß}$ festgelegt ist, realisiert das neue Glas auch nach der Temperung noch eine sichere HBK 1. Zum Vergleich sei angeführt, daß ein Glas vom Typ des Borosilikatglases 3.3 durch zweistündige Temperung bei 630°C ($T_g + 100^\circ\text{C}$) eine Verringerung der hydrolytischen Beständigkeit von ca. 12 auf ca. $34 \mu\text{g Na}_2\text{O/g Glasgrieß}$ erfährt.

Die Beobachtung, daß man im erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungsbereich sehr entmischungsstabile neue Gläser erschmelzen kann, wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt. So zeigten zum Beispiel die Gläser Nr. 1 und Nr. 4 der Tabelle 5 nach viertägiger Temperung im Vergleich zum herkömmlichen JENAer Geräteglastyp und zum Duran® gleiche oder sehr ähnliche Bilder.

Die erfindungsgemäßen Gläser der Tabelle 5 wurden im Labor in mittelfrequenz- oder superkanthalsstabbe-heizten Öfen in Platin- oder Quarztiegeln an Luftatmosphäre im Temperaturbereich von 1550°C bis 1630°C erschmolzen. Die Schmelzzeit betrug ca. 4–5 Stunden, das Schmelzvolumen ca. 1 Liter und die Schmelzen wurden nach der Läuterung homogenisiert. Als Läutermittel wurden Fluoride und Chloride, vorzugsweise $1\text{--}2\text{ Gew.-% NaCl}$ verwendet. Wenn Fluoride eingesetzt worden sind, wurden sie vorzugsweise als CaF_2 und BaF_2 in das Gemenge eingeführt. Als Glasrohstoffe wurden vorwiegend SiO_2 , z. T. eisenarm, H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , Alkali- und Erdalkalikarbonate bzw. Nitrate, ZnO , SnO und SnO_2 verwendet.

Die im Text erwähnten Tabellen zeigen Zusammensetzungen von Borosilikatgläsern, und daraus resultierende physikalische und chemische Eigenschaften:

Tabelle 1 = Bekannte Borosilikatgläser hoher thermischer und chemischer Beständigkeit mit $\alpha_{20/300} < 5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Die Temperaturwechselbeständigkeit TWB wurde dabei folgendermaßen errechnet:

$\text{TWB} = \rho_B (1 - \mu) / \alpha \cdot E$ (entspr. ΔT_{max} , die ein Körper noch verträgt)

Dabei wurden folgende Annahmen gemacht:

ρ_B — Biegezugfestigkeit = 50 N/mm^2 (nicht vorgespannt)

μ — Poisson-Zahl = 0,2

E — Elastizitätsmodul = $70 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$

Tabelle 2 = Bekannte Borosilikatgläser hoher thermischer und chemischer Beständigkeit mit einem Verhältnis SiO_2 zu B_2O_3 von kleiner 8 (Gew.-%).

Tabelle 3 = Weitere Beispiele bekannter Borosilikatgläser.

Tabelle 4 = Beispiele aus der DE-PS 27 56 555 bekannter Borosilikatgläser.

Tabelle 5 = Beispiele erfindungsgemäßer borsäurearmer Borosilikatgläser.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Bekannte Borosilikatgläser hoher thermischer und chemischer Beständigkeit mit $\alpha_{20/300} < 5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
(Glaszusammensetzungen in Gew.-%)

5

	DURAN ^R 8330	JENA ^{er} G 20	SUPRAX ^R 8486	JENA ^{er} Ggl/490/5	FIOLAX ^R 8412	SUPRAX ^R 8488
10						
	SiO ₂	80,0	75,5	75,5	73,2	74,7
	B ₂ O ₃	13,0	9,0	11,5	11,0	10,0
	Al ₂ O ₃	2,5	5,0	4,0	5,3	5,0
15	Na ₂ O	3,5	5,3	4,0	7,0	6,5
	K ₂ O	1,0	1,2	1,0	0,2	
	MgO			0,5		
	CaO		0,4	1,0	0,8	1,5
	BaO		3,6	2,5	2,5	2,0
20	F				0,3	1
	ZrO ₂					1
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
25						
	SiO ₂ +B ₂ O ₃	93,0	84,5	87,0	84,2	84,7
	SiO ₂ :B ₂ O ₃	6,2	8,4	6,6	6,7	7,5
	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	82,5	80,5	79,5	78,5	79,7
	MgO+CaO+BaO		4,0	3,5	3,3	3,5
30						
	ρ , g/cm ³	2,23		2,34	2,35	2,39
	$\alpha_{20/300} \text{ } 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	3,25	4,9	4,1	4,9	4,9
35	T _g °C	530	569	550	560	560
	V _A °C	1270		1230	1160	1160
	HBK DIN 12 111	1	1	1	1	1
	SBK DIN 12 116	1	1	1	1	1
	LBK DIN 52 322	2	2	2	2	2
40						
	TWB K	192	116	147	116	111
	E 10 ³ N/mm	63	70	66	70	73
						138
						67

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Beispiele bekannter Borosilikatgläser hoher thermischer und chemischer Beständigkeit mit einem Verhältnis SiO₂ zu B₂O₃ von kleiner 8 (Glaszusammensetzungen in Gew.-%)

5

	1	2	3	4	5
SiO ₂	73,2	74,7	74,2	74,7	75,6
B ₂ O ₃	11,0	11,0	10,9	11,0	11,1
Al ₂ O ₃	5,3	4,7	4,7	4,4	4,4
Li ₂ O	-	0,3	0,3	0,6	0,5
Na ₂ O	7,0	6,6	6,5	6,3	6,4
K ₂ O	0,2	-	-	-	-
CaO	0,8	0,5	0,5	0,3	0,3
BaO	2,5	1,0	1,0	1,0	0,2
ZrO ₂	-	1,0	1,7	1,7	1,5
Rest	-	0,2	0,2	-	-
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
SiO ₂ +B ₂ O ₃	84,2	85,7	85,1	85,7	86,7
SiO ₂ :B ₂ O ₃	6,7	6,8	6,8	6,8	6,8
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	78,5	80,4	80,6	80,8	81,5
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	7,2	6,9	6,8	6,9	6,9
CaO+BaO	3,3	1,5	1,5	1,3	0,5
LBK DIN 52 322	2	2	2	1	1 1 2
Abtrag (mg/dm ²)	100	80	83	75	70 74 79

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Beispiele bekannter Borosilikatgläser (Gew.-%)

DE-PS 42 30 607

Tabelle 3

	DE-AS 2810004	21	27	20	29	30	31	41	GU-PS Belsp. 2	SU-PS Belsp. 2	SU-PS Belsp. E	DE-PS Belsp. E	UP-PS Belsp. 2
SiO ₂	72,6	76,4	77,60	75,5	75,45	75,90	75,05	74,2	74,7	77,5	76,2	80,1	76,5
B ₂ O ₃	12,30	12,0	9,00	10,0	10,00	10,00	10,00	11,1	11,5	3,5	12,3	11,4	12,7
Al ₂ O ₃	1,00	1,5	1,50	5,0	2,50	2,00	2,50	2,9	1,5	4,0	2,8	2,1	3,8
Na ₂ O	6,6	3,6	2,50	6,0	2,00	2,20	2,00	1,7	5,0	5,5	1,2,2	5,7	6,6
K ₂ O	0,47	1,0	2,95		3,60	3,45	4,00	3,8		4,0	1,0	0,6	0,2
MgO	2,58	0,0				2,35					1120 1,0	1120 0,1	
CaO	4,0	3,0	2,35	1,5	2,35		2,35	2,7	CaF ₂ 1,0		0,5		
BaO		0,6		2,0		1,60				4,5	3,5		
ZnO			1,1	2,50		2,50	2,50	2,0		1,60	1,6	0,5	
ZrO ₂		0,29								4,7	1,0		0,2
Rest													
	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	98,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
SiO ₂ +B ₂ O ₃	84,90	88,4	86,6	85,5	85,45	85,90	85,05	85,3	86,2	81,0	88,5	91,5	89,2
SiO ₂ +B ₂ O ₃	5,90	6,4	8,6	7,6	7,5	7,6	6,7	6,5	6,5	22,1	6,2	7,0	6,0
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	73,60	79,0	81,6	80,5	80,45	80,4	80,05	79,1	80,9	81,5	79,0	82,2	80,3
MgO+CaO+BaO+ZnO	6,58	4,4	3,95	3,5	3,95	3,95	3,95	4,3	4,3	1,0	5,5	4,5	0
α 20/300 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	5,45 ^x	3,98	3,95	4,65	3,98	4,07	4,19	4,25	3,94	-	-	4,3	4,5

x : α 20/550 (10⁻⁶ K⁻¹)

Tabelle 4

Beispiele bekannter Borosilikatgläser (Geh.-%)
DE-PS 27 56 555

.	2	3	4	6	7	8	10	11	12	13	14	15	17	18	19
SiO ₂	78,5	78,50	78,5	78,50	78,5	78,50	77,5	78,5	78,50	77,0	78,5	78,50	77,00	75,50	
B ₂ O ₃	8,5	5,40	8,0	6,10	5,1	6,5	5,10	5,1	5,1	4,10	5,1	2,5	1,00	4,10	5,10
Al ₂ O ₃	4,0	3,50	3,5	3,50	3,5	3,5	3,50	3,5	3,50	3,50	5,0	3,5	3,50	3,50	3,50
Na ₂ O	4,0	5,00	5,5	5,00	5,3	5,5	5,30	5,3	5,30	5,3	5,3	5,3	5,30	5,80	5,30
CaO	1,8	..	1,5	2,40	3,0	2,4	..	3,0	3,0	2,40	3,0	2,4	2,40	..	3,00
MgO	1,2	..	1,0	1,70	2,1	1,6	..	2,1	2,1	1,70	2,1	1,7	1,70	..	2,10
BuO	2,0	2,50	2,0	2,00	..	2,0	7,60	2,0	2,5	4,50	2,5	6,1	7,60	9,60	5,50
ZnO	..	5,10	2,5	..	2,02	1,5	-
As ₂ O ₃	0,5	0,15	0,5	0,25	0,25	..	0,3	0,25	..	0,3	0,25	0,25	0,25
HCl	0,5	0,70	..	0,75	0,5	0,5	0,60	0,5	0,5	0,60	0,5	0,5	0,60	0,60	0,60
	101,0	100,85	100,5	101,00	100,5	100,5	100,85	100,5	100,8	100,5	100,5	100,8	100,85	100,85	
SiO ₂ +B ₂ O ₃	87,0	83,9	86,5	84,6	83,6	85,0	83,6	82,6	83,6	82,6	82,1	81,0	79,5	81,1	80,6
SiO ₂ +B ₂ O ₃	9,2	14,5	9,8	12,9	15,4	12,1	15,4	15,2	15,4	19,1	15,1	31,4	78,5	10,8	14,8
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	82,5	82,0	82,0	82,0	82,0	82,0	82,0	82,5	82,0	82,0	82,0	82,0	82,0	80,5	79,0
Σ HO	5,0	7,6	4,5	6,9	7,6	6,0	7,6	7,1	7,6	8,6	7,6	10,2	11,7	9,6	10,6
$\alpha_{20/300} (10^{-6} K^{-1})$	3,85	4,19	4,36	4,49	4,54	4,58	4,66	4,67	4,71	4,75	4,82	4,88	5,00	5,03	5,09

Tabelle 5

Beispiele erfindungsgemäßer borsäurearmer Borosilikatgläser (Glaszusammensetzungen in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	
10	SiO_2 7,0 B_2O_3 4,7 Al_2O_3 0,5 Li_2O Na_2O K_2O CaO BaO ZrO_2	80,4 7,0 4,7 0,5 6,9 - 0,3 0,2 - 100,0	77,8 8,9 4,4 0,5 6,4 - 0,3 0,2 1,5 100,0	79,0 7,7 4,6 0,7 6,7 - 0,3 0,2 0,8 100,0	78,1 8,3 4,4 0,5 6,6 - 0,3 0,2 1,6 100,0	80,0 5,3 4,7 1,3 2,6 4,0 0,3 0,2 1,6 100,0	80,5 5,3 4,8 0,5 6,8 - 0,3 0,2 1,6 100,0	80,4 3,2 4,7 2,7 6,9 - 0,3 0,2 1,6 100,0
15								
20								
25	$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ $\text{CaO} + \text{BaO}$	87,4 11,5 85,1 7,4 0,5	86,7 8,7 83,7 6,9 0,5	86,7 10,3 84,4 7,4 0,5	86,4 9,4 84,1 7,1 0,5	85,3 15,1 86,3 7,9 0,5	85,8 15,2 86,9 7,3 0,5	83,6 25,1 86,7 9,6 0,5
30	... g/cm ³ $\alpha \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ $\alpha' : \alpha$ T_g °C V_A °C	2,31 4,2 7,2 561 1264	2,31 4,1 6,7 562 1255	2,31 4,2 7,0 560 1260	2,31 4,1 6,8 568 1260	2,33 4,4 6,5 552 1294	2,32 4,1 5,2 586 -	2,35 5,3 5,5 516 -
35	LBK DIN 52 322 Abtrag mg/dm ²	1 68	1 64	1 62	1 55	1 48	1 46	1 41
40	T_{WB} °C $E \cdot 10^3 \text{N/mm}^2$ μ	142 67 0,2	145 67 0,2	142 67 0,2	145 67 0,2	135 67 0,2	145 67 0,2	107 70 0,2

45 Patentansprüche

1. Borsäurearmes Borosilikatglas hoher chemischer Beständigkeit, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von

 $\text{SiO}_2 > 75$ $\text{B}_2\text{O}_3 1 - < 9$ $\text{Al}_2\text{O}_3 3 - 6$ $\text{Li}_2\text{O} 0 - 4$ $\text{Na}_2\text{O} 0 - 8$ $\text{K}_2\text{O} 0 - 6$ $\text{MgO} 0 - 3$ $\text{CaO} 0 - 3$ $\text{BaO} 0 - 2$ $\text{SrO} 0 - 2$ $\text{ZnO} 0 - 3$ $\text{ZrO}_2 0 - 3$ $\text{SnO}_2 0 - 3$ $\text{SnO} 0 - 3$ $\text{TiO}_2 0 - 2$ $\text{CeO}_2 0 - 2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 0 - 1$

mit

 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 83$ $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 > 8$

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 > 83$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} 5-10$ $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} \leq 3$.

2. Borosilikatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

- eine Laugenbeständigkeit nach DIN 52 322 der Klasse 1, 5
- eine Wärmedehnung $\alpha_{20/300}$ zwischen $4.0-5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,
- ein Verhältnis α'/α der Wärmedehnungskoeffizienten oberhalb $T_g(\alpha')$ zu unterhalb $T_g(\alpha)$ von 4 bis 8,
- eine Glastransformationstemperatur zwischen 500°C und 600°C ,
- hohe Strahlungsdurchlässigkeit und
- eine UV-Transmission $\tau_{250 \text{ nm}/1 \text{ mm}}$ von 0–70% bzw. $\tau_{300 \text{ nm}/1 \text{ mm}}$ von 0–91%. 10

3. Borosilikatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von

 $\text{SiO}_2 > 75$ $\text{B}_2\text{O}_3 1- < 9$ $\text{Al}_2\text{O}_3 3-6$ $\text{Li}_2\text{O} 0,05-4$ $\text{Na}_2\text{O} 0-8$ $\text{K}_2\text{O} 0-6$ $\text{MgO} 0-3$ $\text{CaO} 0-3$ $\text{BaO} 0-2$ $\text{SrO} 0-2$ $\text{ZnO} 0-3$ $\text{ZrO}_2 0,5-3$ $\text{SnO}_2 0-3$ $\text{SnO} 0-3$ $\text{TiO}_2 0-2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 0-1$ $\text{CeO}_2 0-2$

mit

20

 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 83$ $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 > 8$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 > 83$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} 5-10$ $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} \leq 3$.

35

4. Borosilikatglas nach den Ansprüchen 1 oder 3, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von

 $\text{SiO}_2 77,0-81,5$

40

 $\text{B}_2\text{O}_3 3,0-8,9$ $\text{Al}_2\text{O}_3 3,5-5,5$ $\text{Li}_2\text{O} 0,3-3,0$ $\text{Na}_2\text{O} 2,0-7,5$ $\text{K}_2\text{O} 0-5,0$ $\text{MgO} 0-2,0$ $\text{CaO} 0-2,0$ $\text{BaO} 0-1,0$ $\text{ZnO} 0-2,0$ $\text{ZrO}_2 0,5-2,0$ $\text{SnO}_2 0-2,0$ $\text{SnO} 0-2,0$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 0-1,0$ $\text{TiO}_2 0-2,0$

mit

45

 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 83$ $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 > 8$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 > 83$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} 7-10$ $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} \leq 3$.

55

5. Borosilikatglas nach den Ansprüchen 3 und 4, gekennzeichnet durch eine UV-Transmission $\tau_{250 \text{ nm}/1 \text{ mm}}$ von 0–60% bzw. $\tau_{300 \text{ nm}/1 \text{ mm}}$ von 0–90%.

60

6. Borosilikatglas nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Anteil von As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 und/oder PbO bis zu 1 Gew.-% alleine oder in deren Summe.

7. Borosilikatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von

65

 $\text{SiO}_2 79,0-81,0$ $\text{B}_2\text{O}_3 6,0-8,0$ $\text{Al}_2\text{O}_3 3,5-5,0$ $\text{Li}_2\text{O} 0,3-0,8$

5 Na_2O 6,0–8,0
 K_2O 0–3,0
 CaO 0–1,0
 BaO 0–1,0
 SnO_2 0–1,0
 SnO 0–1,0
 Fe_2O_3 0–1,0
 TiO_2 0–2,0
 mit
 10 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 85$
 $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 > 9$
 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 84$
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 7–8
 $\text{CaO} + \text{BaO} \leq 1$.
 15 8. Borosilikatglas nach dem Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf
 Oxidbasis von
 SiO_2 77,0–79,0
 B_2O_3 7,0–8,9
 Al_2O_3 3,5–5,5
 20 Li_2O 0,05–0,8
 Na_2O 6,0–8,0
 K_2O 0–3,0
 CaO 0–1,0
 BaO 0–1,0
 25 ZrO_2 1,0–2,0
 SnO_2 0–1,0
 SnO 0–1,0
 Fe_2O_3 0–1,0
 TiO_2 0–2,0
 30 mit
 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 > 85$
 $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 > 9$
 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 > 83,5$
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 7–8
 35 $\text{CaO} + \text{BaO} \leq 1$.
 39 9. Borosilikatglas nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch den Zusatz von
 Fluß- und/oder Läutermitteln, insbesondere von Fluoriden und/oder Chloriden zu den Gemenge-Zusam-
 mensetzungen in Anteilen bis zu 4 Gew.-% F^- und/oder Cl^- .
 40 10. Verwendung des borsäurearmen Borosilikatglases nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprü-
 che als
 — Neutralglas
 — Geräteglas für Laboranwendungen
 — Glas für den Chemieanlagenbau und technische Anlagen
 — Lampenglas
 45 — Hauswirtschaftsglas
 — Glas für den Molybdäneinschmelzungen
 — Glas für Wolframeinschmelzungen
 — Zwischenglas für Verschmelzungen
 — Glas für die Vakuumtechnik mit hoher thermischer Belastung
 50 — Röntgenröhrenglas
 — gammastrahlenresistentes Glas
 — Brandschutzsicherheitsglas
 — Sonnenkollektorglas
 — Sonnenreaktorglas
 55 — Glas für Zwecke der Pharmazie und Biologie
 — Zusatz zu Fritten und Glasuren.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

